

補助事業番号 2018M-184

補助事業名 平成30年度 次世代の再生可能エネルギーとして期待される高効率有機薄膜太陽電池の開発に関する補助事業

補助事業者名 岡山大学 異分野基礎科学研究所 西原 康師

1 研究の概要

二酸化炭素などの温室効果ガスの影響を受けない持続可能な社会を実現するためには、太陽電池に代表される枯渇することのない自然エネルギーの利用が必要不可欠である。中でも、最先端の再生可能エネルギー源である有機薄膜太陽電池は、従来のシリコン系(無機系)太陽電池に比べ軽量かつ安価、伸縮可能といった特長から実用化に大きな期待が持たれている。それは、建築物の屋根だけではなく、壁などの側面やフラットでない面にも塗布(印刷)できるからである。また、現在利用されている太陽電池は、重量が重い、堅牢な屋根にしか載せることができないが、有機薄膜太陽電池は、軽量であるため、体育館やプレハブなど耐久性に乏しい建築物の屋根にも載せることが可能である。そのため、事業化に成功した場合、低炭素社会に大きな波及効果をもたらすほか、一大産業となりえる。現在までに国内では三菱ケミカルで 11.7%、住友化学や理研のグループで 10% 後半、国外ではドイツの Heliatek 社で 13%、香港大学のグループで 11.7% の優れた効率が達成されているが、大面積モジュールへと展開した際に特性が大幅に低下する。これが実用化を阻む大きな壁であり、今以上に効率を改善する必要がある。

有機薄膜太陽電池の効率改善に最も重要となるのは、より優れた材料を生み出すことである。上記のグループでは、独自に新材料を開発し、優れた変換効率を達成している。また、これらの材料を基にさらなる最適化を施すことで着実に効率が改善されている。これを考慮すると、有機薄膜太陽電池の事業化を優位に進める場合、優れた特性を示す有機半導体を、効率的な合成手法をもって独自に開発する必要がある。高性能な新材料設計の鍵となるのは、ドナー・アクセプター(D-A)型ポリマーの構成要素を設計する点にある。中でも、低い LUMO レベルを有する十分に高い電子親和力を持つ拡張パイ電子系アクセプター骨格の開発が極めて重要であり、上記の高性能材料のいくつかにおいて実証されている。これは静電相互作用による分子間相互作用がより増大するほか、吸収領域の拡張をより促進するためである。これにより、より効率よく太陽光を吸収できるほか、高いキャリア移動度を達成することが可能となり、結果として高い変換効率を達成できる。

本研究では、変換効率の高い有機薄膜太陽電池の素子となる高分子半導体を開発する。

2 研究の目的と背景

本研究では、次世代の再生可能エネルギーとして知られる有機薄膜太陽電池の素子となる新規高分子半導体の大量合成かつ効率的な変換手法の開発とその高分子を導入した新規半導体の開発を行う。更に、実用化を視野に入れた研究目標として、光電変換効率15%を達成したい。

研究の背景:CO₂フリーの社会を実現するためには、太陽電池に代表される枯渇することのない自然エネルギーの利用が必要不可欠である。中でも、最先端の再生可能エネルギー源である有機薄膜太陽電池(OPV)は、従来の太陽電池に比べ軽量かつ安価、伸縮可能といった特長から実用化に大きな期待が持たれている。

3 研究内容

(1) 高効率な有機薄膜太陽電池の開発(<http://chem.okayama-u.ac.jp/~funcchem/nishihara.htm>) (<http://chem.okayama-u.ac.jp/~funcchem/kouhou.pdf>)

本研究では、新たな高性能 OPV 材料を開発することを目的として、以前当研究室で開発したアクセプターユニットである ATz 骨格の6,12-位に、電子求引性基のアシルオキシ基を導入した ATz ポリマー (PATz4T-e12OD, e12DT, eBOHD) を新たに開発した (Figure 13)。アルキルチオフェンを有する ATz のジヒドロキシ誘導体 **3** を選択的に合成し、続く酸塩化物を用いたエステル化および臭素化をおこなうことで、電子求引性基を有する ATz モノマーを合成することに成功した。得られたモノマーを用い、スタニル化されたビチオフェンとの右田-小杉-Stille カップリングによる共重合反応をおこなうことで、異なる 3 種類の可溶性側鎖を有する ATz 系ポリマーの合成に成功した。得られたポリマーの紫外-可視吸収スペクトルを測定したところ、ポリマーは期待通り吸収領域が拡張し、750 nm 付近までの幅広い吸収と約 1.6-1.7 eV のエネルギーギャップ (E_g) を示した。これは、電子供与性のアルコキシ基を導入した PATz4T-o6OD ($E_g = 1.76$ eV) よりも小さな値であった。このことから電子求引性基のアシルオキシ基を導入することにより、ATz 骨格の電子親和力が向上し、エネルギーギャップが小さくなってと考えている。得られた 3 種のポリマーを用い、逆型太陽電池素子の作製条件を最適化したところ、p 型半導体に e12DT、n 型半導体に IT-M を用いて作製したデバイスにおいて、最大で 3.85% の変換効率を示した。しかし、この値は吸収領域が拡張したにもかかわらず、以前報告した PATz4T-o6OD よりも低い特性であった。この要因を明らかにするために、GIWAXS 測定によって薄膜構造を調査したところ、ポリマー単膜であれば、ATz 骨格上に直鎖アルキル基を導入した場合、OPV に理想的な結晶性の face-on 配向を形成した。以前報告した PATz4T-o6OD は、ポリマー単膜でも結晶性の低い edge-on 配向であったことを考慮すると、アシルオキシ基を導入することで結晶性および分子配向を改善できることがわかった。しかしながら、いずれのポリマーも n 型半導体と混合した際、結晶性が著しく低下したほか、不適切な相分離構造を形成していた。そのため、効果的な電荷分離やキャリア輸送が制限され、変換効率が低下したと考えている。結晶性が低かった要因は、GIWAXS 測定から算出した π スタック間距離が 3.7 Å と比較的大きいこと、さらに理論化学計算により算出したモデル化合物の 2 量体における最安定構造から、ATz 骨格の 6,12-位に導入したアシルオキシ基は、 π 平面に対して垂直方向に位置していたことである。以上のことから、アシルオキシ基の立体反発により、ポリマー主鎖同士における効果的な π 軌道同士の重なりが阻害されたと考えている。

| | |
|--------|--|
| 補助事業番号 | 2018M-184 |
| 補助事業名 | 平成30年度 次世代の再生可能エネルギーとして期待される高効率有機薄膜太陽電池の開発に関する補助事業 |

| | |
|------|-----------------|
| 所属機関 | 岡山大学 異分野基礎科学研究所 |
| 氏名 | 西原 康師 |

当該技術の社会的な背景や課題

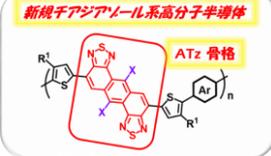
【背景】
有機薄膜太陽電池 (OPV) はシリコン太陽電池に代わる次世代の再生可能エネルギー
・軽量、伸縮可、低エネルギープロセス、大面積化を実現できる
・ビルや車などの建材やインテリアにも使用可 (高い意匠性や低照度下における高い効率など)

【課題】
・低い変換効率、短い寿命
・大面積モジュール化の際に、変換効率が著しく低下する (強いサイズ依存性)

本研究の概要

【開発する技術】
高効率 OPV を実現する新規テアゾール系高分子材料の開発

新規テアゾール系高分子半導体



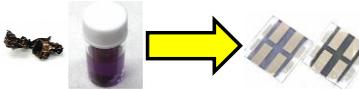
【研究進捗】
・新規骨格 (ATz) の合成、変換手法を確立、現段階での変換効率は 9.0% を達成

当該技術で想定できる事業や解決すべき課題

- 本課題で開発する新材料は、OPV を構成する p 型および n 型半導体を想定している
- 本課題で開発する基本骨格は、機能性有機材料の基本骨格となるため、OPV に限らず機能性色素や有機 EL や有機トランジスタなどの様々なエレクトロニクス事業へと展開できる。そのため、材料としての供給のみならず、電子デバイス事業への参入も可能である。

【解決すべき課題】
実用化を可能とする高効率 OPV 材料の開発 (変換効率 >15%)

研究開発の概要



- 機能性材料の基本骨格
- 高性能 OPV 材料
- OPV 材料の供給
- 高効率 OPV の創生

研究開発の概要

フェーズ1

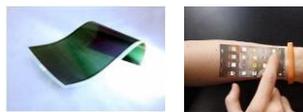
- より高性能な p 型半導体と n 型半導体の設計・開発
- 開発した材料を用いた OPV 素子の評価と構造解析
- 得られた結果を新材料にフィードバック

フェーズ2
新材料の大量生産と高効率 OPV モジュールの開発

獲得できる技術

- 新骨格における合成手法のノウハウ
- 高性能 OPV に向けた p および n 型半導体
- 化合物ライブラリ、材料のデータベース
- OPV 素子作製手法のノウハウ
- OPV 材料の設計技術

獲得した技術で可能な応用展開



フレキシブル太陽電池 ウェアラブルデバイス

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

最近の未曾有の豪雨による河川の氾濫、これによって生じた大きな水害や、大型地震による震災、台風による災害など、大きな天災に見舞われた場合、ほとんどの場合停電による電力供給が断たれる状況となる。災害時、詳細な情報の獲得し、生活をしていくためには、スマートフォンやタブレットなどの端末機器を用いることで迅速かつ正確な情報を得ることができる。また、近年では au や NTT ドコモ、ソフトバンクなどの各電話会社がインターネット上に災害時の緊急伝言板などを設置し、家族や親族、知人などに早急に連絡が取れるよう対策がなされてきた。しかしながら、大型の災害に見舞われた場合、停電によって電力供給がままならないため、頻繁に充電することができず、連絡がつかない場合も多いと考えられる。実際に、ごく最近 2018 年 9 月 6 日に生じた北海道胆振東部地震では、北海道全域にて停電となり、二日たった後でも全面復旧が進んでおらず、テレビなどでスマートフォンの充電ができないと嘆く人々の様子がしばしば見られた。また、避難所には非常に多くの被災者が生活するため、気軽にモバイル機器に充電ができない状況となる。そのため、復興を支援していく上で安定的に電力を供給するためには、外部から大量の電源を容易に供給することが理想である。

このような観点から、本研究で目的とする有機薄膜太陽電池 (OPV) はこのような災害時の予備電源として優れた候補となり得る。これは、OPV が低温でプラスチック基板などにインクジェットプリンターなどで印刷することで作製できるため、大面積のデバイスがより低コストかつ低エネルギーで作製可能であるからである。また、プラスチック上に作製するために軽量であるほか、有機物の特長である柔軟性から、折っても曲げても壊れない伸縮可能といった従来の無機太陽電池にない性質を持つ。そのため、自動車の屋根や建物の外壁、衣類などの曲面に設置できるため、

これまでの無機太陽電池では設置できなかった場所で電力供給が可能となる。さらに、OPV は大型化しても筒状にして運搬できるため、大量運搬時にも運搬・設置コストの削減に繋がり、停電した場合、大型予備電源として復興支援にも大きな意味合いを持つ。また、無機太陽電池とは異なり、OPV は低照度下にも強いといった特長を持つため、曇天下や室内光でも安定的に発電できる電源となりえる。実際に、2009 年の PV Expo にて、米国の Konarka 社によって OPV を用いたソーラーバッグが開発されており、携帯電話の充電が可能であることが実証されている。また、OPV は窓にも貼付が可能のため、太陽光をカットする調光剤として避難所の断熱にも役立つ。そのため、OPV は被災地の復興をサポートする有用な次世代の電源となりうるが、変換効率が低い問題点がある。

そのため、本研究によって 15% の変換効率が達成できれば、OPV の実用化に大きく近づき、新たなクリーンエネルギー源として被災地にも普及され、避難所での暮らしをより快適なものにできると考えている。以上のことより、本研究が災害時の復興支援といった形で社会貢献につながることが期待できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

補助事業者は、これまでに、軽量で大面積化が可能な有機薄膜電池に関する研究をおこなっている。私の研究室で独自に開発した有機分子含むポリマーを合成し、有機薄膜太陽電池の構造－特性相関の解明および太陽電池素子の最適化をおこなってきた。その結果、フラールン誘導体を用いた太陽電池において、0.8–0.9 V を超える高い開放電圧を示し、光電変換効率 6.6% を達成している。実用化には 15% を超える変換効率を達成しなければならないが、この研究の目標が達成できれば、壁などに直接塗布できる太陽電池が実現できると考え、本事業を着想した。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

原著論文(査読付, *Corresponding author)

1. Alkoxy-Substituted Anthra[1,2-*c*:5,6-*c'*]bis([1,2,5]-thiadiazole) (ATz): a New Electron-Acceptor Unit in the Semiconducting Polymers for Organic Electronics
Hiroki Mori, Shuhei Nishinaga, Ryosuke Takahashi, and Yasushi Nishihara*
Macromolecules 51, 5473–5484 (2018).
2. Development of a Phenanthrothiophene-Difluorobenzoxadiazole Copolymer Exhibiting High Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells
Hiroki Mori, Ryosuke Takahashi, and Yasushi Nishihara*
J. Poly. Sci. Part A: Pol. Chem. 56, 2646–2655 (2018).
3. Vinylene-Bridged Difluorobenzo[*c*][1,2,5]-thiadiazole (FBTzE): A New Electron-Deficient Building Block for High-Performance Semiconducting Polymers in Organic Electronics
Yuya Asanuma, Hiroki Mori, Ryota Takahashi, and Yasushi Nishihara*
J. Mater. Chem. C 7 905–916 (2019).

4. Transistor Properties of Semiconducting Polymers Based on Vinylene-bridged Difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (FBTzE)

Yuya Asanuma, Hiroki Mori, and Yasushi Nishihara*

Chem. Lett. 48, 1029–1031 (2019).

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

本事業の完了報告書 (<http://chem.okayama-u.ac.jp/~funcchem/houkoku.pdf>)

| | | |
|---|-------------------------------|---|
| 2018M-184 令和 2年 4月30日 | 目次 | |
| 平成30年度 次世代の再生可能エネルギーとして期待される高効率有機薄膜太陽電池の開発に関する補助事業に関する完了報告書 | 【1 序言】 | |
| | ①アントラピスタジアゾール (ATz) ②の合成 | 2 |
| | ②ATz への置換基導入 | 2 |
| | ③寡分子半導体の合成 | 2 |
| | ④寡分子半導体の物理化学特性の調査 | 3 |
| | ⑤有機薄膜太陽電池としての評価 | 4 |
| | ⑥電子移動機構 (FET) による OFV 素子の表面観察 | 5 |
| | ⑦まとめ | 5 |
| | 【2 後言】 | |
| | ①ATzへの置換基導入へフィードバック | 6 |
| ②寡分子半導体の物理化学特性の調査 | 9 | |
| ③有機薄膜太陽電池としての高効率 | 14 | |
| ④まとめ | 20 | |

岡山大学異分野基礎科学研究所
西原 康師



8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 岡山大学異分野基礎科学研究所

(オカヤマダイガクイブンヤキソカガクケンキュウジョ)

住 所: 〒700-8530

岡山市北区津島中3-1-1

担 当 者: 教授・西原 康師 (ニシハラ ヤスシ)

担 当 部 署: 岡山大学異分野基礎科学研究所

(オカヤマダイガクイブンヤキソカガクケンキュウジョ)

E - m a i l: ynishiha@okayama-u.ac.jp

U R L: <http://chem.okayama-u.ac.jp/~funcchem/top/>